

PAT-NO: JP411040314A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11040314 A

TITLE: SPARK PLUG

PUBN-DATE: February 12, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MATSUTANI, WATARU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NGK SPARK PLUG CO LTD

N/A

APPL-NO: JP09202285

APPL-DATE: July 11, 1997

INT-CL (IPC): H01T013/39

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a spark plug that includes a sintered material containing iridium as a tip material and hardly suffers from the consumption of the iridium constituent due to oxidation and volatilization at high temperatures and thereby has durability.

SOLUTION: A spark plug 100 comprises a center electrode 3, an insulator 2 located outside the center electrode, main metal fittings 1 installed outside the insulator 2 with the center electrode 3 protruded from one of its ends, and a grounded electrode 4 that is so arranged that one of its ends is joined to the main metal fittings 1 and the other end faces to the center electrode 3; on at least one of the center electrode 3 and the grounded electrode 4, a tip 31 or a tip 32 or both are fixed so as to form a spark discharge gap (g). The tip 31 or the tip 32 is composed of a sintered material that includes iridium as a main constituent and contains a total of 0.3 to 8 vol.% of at least one of copper, gold or silver.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-40314

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 T 13/39

識別記号

F I

H 0 1 T 13/39

審査請求 未請求 請求項の数 8 F.D. (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-202285

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月11日

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市長瀬区高辻町14番18号

(72) 発明者 松谷 渉

愛知県名古屋市長瀬区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

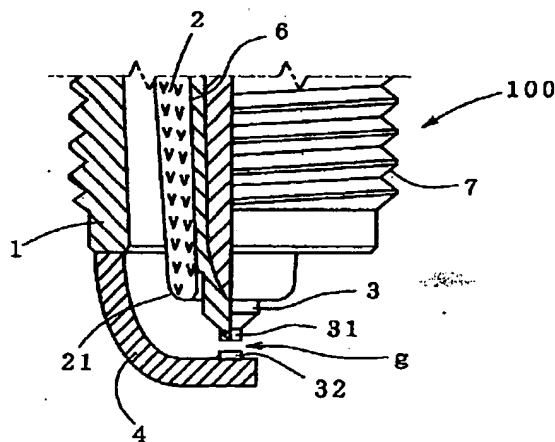
(74) 代理人 弁理士 菅原 正倫

(54) 【発明の名称】 スパークプラグ

(57) 【要約】

【課題】 チップ材料として I r を含有する焼結材料を使用し、かつ高温での I r 成分の酸化・揮発による消耗が起こりにくく、ひいては耐久性に優れたスパークプラグを提供する。

【解決手段】 スパークプラグ 100 は、中心電極 3 と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体 2 と、一方の端部側から中心電極 3 を突出させた状態で、絶縁体 2 の外側に設けられた主体金具 1 と、その主体金具 1 に一端が結合され、他端側が中心電極 3 と対向するように配置された接地電極 4 とを備え、それら中心電極 3 と接地電極 4 との少なくとも一方にチップ 31 ないし 32 が固着されて火花放電ギャップ g が形成される。そして、該チップ 31 ないし 32 は、I r を主成分とし、かつ C u、A u 及び A g の少なくともいずれかを合計で 0.3 ～ 8 体積% 含有する焼結材料により構成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、前記絶縁体の外側に設けられた主体金具と、前記中心電極と対向するように配置された接地電極と、それら中心電極と接地電極との少なくとも一方に固着されて火花放電ギャップを形成する発火部とを備え、その発火部が、Irを主成分とし、かつCu、Au及びAgの少なくともいずれかを合計で0.3～8体積%含有する焼結材料で構成されることを特徴とするスパークプラグ。

【請求項2】 中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、前記絶縁体の外側に設けられた主体金具と、前記中心電極と対向するように配置された接地電極と、それら中心電極と接地電極との少なくとも一方に固着されて火花放電ギャップを形成する発火部とを備え、

その発火部が、Irを主成分とするIr系金属相に対し、該Ir系金属相よりも熱伝導率の高い放熱金属相が混在した組織を有する焼結材料により構成されたことを特徴とするスパークプラグ。

【請求項3】 前記放熱金属相は、前記Ir系金属相よりも溶融開始温度が低くなる組成を有するものである請求項2記載のスパークプラグ。

【請求項4】 前記放熱金属相は、Cu、Au及びAgの少なくともいずれかを主成分として構成されている請求項3記載のスパークプラグ。

【請求項5】 前記焼結材料において、前記放熱金属相は主に前記Ir系金属相粒の粒子間に介在し、当該粒子間に形成された隙間を少なくとも部分的に埋めるように形成されている請求項2ないし4のいずれかに記載のスパークプラグ。

【請求項6】 前記焼結材料は、Cu、Au及びAgの少なくともいずれかを合計で0.3～8体積%含有するものである請求項4又は5に記載のスパークプラグ。

【請求項7】 前記焼結材料は、元素周期律表の3A族及び4A族に属する金属元素の酸化物を0.1～15重量%の範囲内で含有する金属-酸化物複合材料である請求項1ないし6のいずれかに記載のスパークプラグ。

【請求項8】 前記酸化物は Y_2O_3 である請求項7記載のスパークプラグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は内燃機関に使用されるスパークプラグに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車エンジン等の内燃機関用のスパークプラグとして、耐火花消耗性向上のために電極の先端にPt（白金）合金のチップを溶接したものが使用されているが、白金は高価であるためチップ材料とし

て安価なIr（イリジウム）を使用する提案がなされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述のプラグにおいてチップをIrで構成した場合、Irは900～1000℃の高温域において酸化・揮発しやすい性質を有しているため、そのまま電極発火部に使用すると、火花消耗よりも酸化・揮発による消耗が問題となる欠点がある。この場合、Irの酸化・揮発を抑制するために、Irに Y_2O_3 等の希土類酸化物を分散させた酸化物-金属複合材料をチップ材料として使用する提案もなされているが（特開平7-37677号）、近年のエンジンの高出力化に伴いプラグの使用温度域はさらに上昇する傾向にあり、上記材料のチップを使用したプラグもその耐久性は必ずしも十分とは言えない問題がある。

【0004】本発明は、チップ材料としてIrを含有する焼結材料を使用し、かつ高温でのIr成分の酸化・揮発による消耗が起りにくく、ひいては耐久性に優れたスパークプラグを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】本発明は、中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、一方の端部側から中心電極を突出させた状態で、絶縁体の外側に設けられた主体金具と、その主体金具に一端が結合され、他端側が中心電極と対向するように配置された接地電極と、それら中心電極と接地電極との少なくとも一方に固着されて火花放電ギャップを形成する発火部とを備えたスパークプラグに関するものであり、上述の課題を解決するためにその請求項1の構成は、上記発火部が、Irを主成分とし、かつCu、Au及びAgの少なくともいずれかを合計で0.3～8体積%含有する焼結材料により構成されていることを特徴とする。

【0006】本発明者は、火花放電ギャップを形成する発火部を、Irを主成分とし、かつCu、Au及びAgの少なくともいずれかを合計で0.3～8体積%含有する焼結材料で構成することで、焼結材料を使用するにも拘わらず、高温でのIr成分の酸化・揮発による消耗が効果的に抑制されることを見出したのである。これにより、発火部の構成材料としてIrを主成分とする金属を使用しつつも、耐久性（特に高速走行時の耐久性）に優れたスパークプラグを実現することができる。また、焼結材料で発火部が構成されているので、該発火部を形成するためのチップの材料歩留まりと生産性を大幅に向上させることができる。

【0007】なお、上記発火部は、上記焼結材料からなるチップを、接地電極及び／又は中心電極に対し溶接により接合して形成することができる。この場合、本明細書でいう「発火部」とは、接合されたチップのうち、溶接による組成変動の影響を受けていない部分（例えば、溶接により接地電極ないし中心電極の材料と合金化した

3

部分を除く残余の部分)を指すものとする。

【0008】また、焼結材料中のCu、Au及びAgの含有量を表す「体積%」は、本発明では下記のように定義された値を使用する。すなわち、含有される金属元素の数がn種類であり、それら各金属元素の重量比率をM1、M2、…、Mnとし、またそれら金属元素が単体として存在する場合の常温での密度をそれぞれ ρ_1 、 ρ_2 、…、 ρ_n とした場合、第i成分(i=1、2、…、n)の体積%(vol%iと記す)は、下記数1により算出される値を採用するものとする。

【0009】

【数1】

$$\text{vol}\%i = \frac{\frac{M_i}{\rho_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{M_i}{\rho_i}} \times 100$$

【0010】また、上記焼結材料は、後述の通り元素周期律表の3A族(いわゆる希土類元素)及び4A族(Ti、Zr、Hf)に属する金属元素の酸化物(複合酸化物を含む)を0.1~15重量%の範囲内で含有しうる(請求項7)。この場合、上記金属元素の体積%の値は、次のようにして算出されるものを採用するものとする。まず、金属元素酸化物は、焼結材料中に含有されるTi、Zr、Hf及び希土類元素(Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)の各金属元素について、Tiは全てTiO₂、Zrは全てZrO₂、Hfは全てHfO₂、Ceは全てCeO₂、Prは全てPr₆O₁₁、Tbは全てTb₄O₇、他は全てM₂O₃(ただしMは、Ce、Pr及びTbを除く前記希土類元素)の各組成式で表される希土類酸化物の形で存在していると仮定して、焼結材料中の各酸化物(m種類とする)の重量含有比率Nj(j=1、2、…、m)を算出する。そして、それら酸化物の常温での密度をそれぞれd1、d2、…、dmとした場合、前述のvol%iを下記数2により算出する。

【0011】

【数2】

$$\text{vol}\%i = \frac{\frac{M_i}{\rho_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{M_i}{\rho_i} + \sum_{j=1}^m \frac{N_j}{d_j}} \times 100$$

【0012】発火部を上記焼結材料で構成することにより、その耐久性が向上する理由は下記のように推測される。すなわち、該焼結材料は、例えば図3(a)~(d)に概念的に示すように、Irを主成分とするIr

4

系金属相(51)に対し、Cu、Au及びAgの少なくともいずれかを主体とする金属相(52:放熱金属相)が混在した組織を有するものとなる。ここで、金属相(52)はIr系金属相(51)よりも熱伝導率が大きいので、結果として金属相(52)が混在しない場合と比較して、材料全体の熱伝導率が高められる形となる。従って、このような材料で発火部を構成したスパークプラグは、高速・高負荷運転時においても発火部の放熱がよく進むので温度が上昇しにくくなり、ひいてはIr成分の酸化・揮発が抑制されてその耐久性が向上することとなる。

【0013】なお、請求項2は、上述のような材料組織の観点から発明を捉えたものであり、発火部が、Irを主成分とするIr系金属相に対し、該Ir系金属相よりも熱伝導率の高い放熱金属相が混在した組織を有する焼結材料により構成されたことを特徴とする。Ir系金属相に対し放熱金属相が混在した組織を有する焼結材料で発火部を構成することで発火部の熱伝導率が高められ、ひいては高速・高負荷運転時においても発火部の温度上昇が抑制されてその耐久性が向上する。

【0014】上記焼結材料は、例えばIr系金属相となるべき成分を主体とする粉末と、放熱金属相となるべき成分を主体とする粉末とを混合した混合粉末、あるいはIr系金属相と放熱金属相とが始めから混在した混相組織を有する粒子からなる粉末を原料粉末としてこれを圧粉成形し、その成形体を焼結することにより製造できる。ここで、放熱金属相は、Ir系金属相よりも溶融開始温度が低くなる組成を有するもの、具体的にはCu、Au及びAgの少なくともいずれかを主成分とするものとして構成できる(請求項3、4)。この場合、放熱金属相の成分をIr系金属相よりも溶融開始温度が低くなるように調整し、放熱金属相の少なくとも一部が溶融して液相を生ずる温度で焼結を行うようにすれば、生じた液相がIr系金属相粒同士の隙間に供給されてこれを埋め、図3(a)に概念的に示すような組織とすることができる。すなわち、該組織では、放熱金属相(52)は主にIr系金属相粒(51)の粒子間に介在し、当該粒子間に形成された隙間を少なくとも部分的に埋めるように形成されている(請求項5)。なお、放熱金属相とIr系金属相との間には、両相間での成分拡散あるいは反応に基づく境界相が生ずる場合がある。

【0015】このような組織となれば、材料中に放熱金属相が均一に分散するので放熱効果がさらに高められ、発火部の温度上昇の抑制効果、ひいてはIr成分の酸化・揮発の抑制効果が一層顕著となる。また、放熱金属相がCu、Au及びAgの少なくともいずれかが主成分となる場合には、該放熱金属相は高温酸化を起こしにくいか、あるいは仮に酸化されても、その生成する酸化物が安定で揮発や脱落等を起こしにくいものとなる。そして、このような相がIr系金属相粒を取り囲むことで、

5

該Ir系金属相粒の継続的な酸化が防止ないし抑制される効果も期待できる。また、焼結時に液相が発生することで、Ir系金属相粒の再配列により焼結体が収縮・緻密化し、それによってIr系金属相粒の酸化揮発がさらに抑制される可能性もありうる。

【0016】なお、上記焼結材料中においては、図3(c)に示すように、複数のIr系金属相粒(51)同士が放熱金属相(52)を介さずに直接一体化した領域(54)が形成される場合がある。また、図3(d)に示すように上記材料は、Ir系金属相の領域(54)中に層状の放熱金属層(52)が入り組んだ形の組織を示す場合がある。上記一体化した領域(54)は、例えば、互いに近接して位置するIr系金属相粒(51)同士が、固相拡散、あるいは液相を介した成分供給によるネック成長等により結合して形成される。

【0017】放熱金属相は焼結材料中になるべく均一に分散していることが、発火部の放熱改善のためにはより望ましいといえる。例えば前述のように、Ir系金属相となるべき成分を主体とする粉末(以下、Ir系金属粉末という)と、放熱金属相となるべき成分を主体とする粉末(以下、放熱金属粉末という)とを混合した混合粉末とを原料粉末としてこれを圧粉成形し、その成形体を焼結することにより製造する場合、放熱金属粉末の平均粒径をIr系金属粉末の平均粒径よりも小さく設定することが、放熱金属相の均一分散を図る上で望ましい。

【0018】また、次のような方法も有効である。すなわち、図4(a)に示すように、Irを主体とする金属粉末粒子(60)に対し、Cu、AgないしAuの1種以上を主体とする金属層(61)で被覆して複合金属粉末粒(62)を作る。金属層(61)は、例えば化学メッキ法(電解メッキあるいは無電解メッキ)あるいは気相成膜法(例えば真空蒸着法、スパッタ法、CVD法など)により形成できる。こうして得られた複合金属粉末粒(62)を、通常の焼結法他、ホットプレス法あるいは熱間押出法により焼結すれば、同図(b)に示すように、金属層(61)に基づく放熱金属層(52)が、金属粉末粒子(60)に基づくIr系金属相の領域(54)に対し、均一に分散した焼結組織が得られる。

【0019】Irに対する合金金属元素は、その熱伝導率が高められて一定の放熱改善効果が達成されるのであれば、Irに対する固溶限の範囲で含有されていてもよい。例えばIrにCuを添加する場合、図6に示すように、CuはIrに対して800℃以上で1~3重量%程度固溶することがわかる。そして、Cuの含有量が室温での固溶限以下の場合には、材料の組織は図5(a)に示すように、Ir-Cu固溶体相(Ir系金属相:図6ではβ相と表示)のほぼ単相組織となることもありうる。

【0020】次に放熱金属相は、Ir系金属相粒の粒子間に介在する形態に限られるものではない。例えば、C

6

uのようにIrに対する固溶限が比較的大きい合金元素を採用する場合、Ir系金属相粒中に該合金元素が主体となる析出物や包晶生成物等が形成されることがあり、これらも放熱金属相として機能しうる。すなわち、図6に示すように、CuのIrに対する固溶限は1850℃付近の所定温度TXで最大値C1を示し、これ以下の温度で固溶限は徐々に減少している。Cuの含有量が包晶温度TPでの固溶限C2以下である場合は、図5(b)に示すように、該TP以下の所定温度で、固溶しきれなくなったCu成分がβ相マトリックス中にCuリッチなα相として析出する(以下、析出α相という)。この析出α相は放熱金属相の少なくとも一部を構成するものとなる。

【0021】一方、Cuの含有量が、C1とC2との間で設定されている場合には、温度TXで全体が一旦β相の形で凝固し、さらにTXとTPとの間の所定温度でβ相の一部が再溶融して液相Lが生ずる。そして、この液相Lが温度TPで周囲のβ相と包晶反応し、包晶生成物としてのα相(以下、包晶α相という)が形成される。該包晶α相も放熱金属相となりうる。また、Cuの含有量がC1を超えて大きくなった場合は、包晶温度TPまではβ相(Ir系金属相)と液相Lとが共存した状態が維持され、包晶温度TPでそれらが反応して同様に包晶α相が形成される。この包晶α相は、β相(Ir系金属相)粒子間に介在する放熱金属相の形成に寄与する。そして、材料をさらに包晶温度TP以下に冷却すると、残余のβ相中に析出α相が生成することとなる。その結果、図3(a)及び(d)に示すように、Ir系金属相(β相)と、その粒子間に介在する放熱金属相(51:主に包晶α相に基づく)と、Ir系金属相中の析出物(52a:析出α相)とが共存する合金組織が形成されると推測される。

【0022】発火部を構成する焼結材料中の放熱金属相の含有比率は、例えば0.3~8体積%の範囲で調整するのがよい。放熱金属相の含有比率が0.3体積%未満になると、発火部の熱伝導率向上の効果が不十分となり、それによるIr成分の酸化揮発抑制効果があまり期待できなくなる。一方、放熱金属相の含有率が8体積%を超えると、Ir系金属相の体積含有率が相対的に減少し、Ir使用による発火部の耐熱性向上効果が十分に期待できなくなる。上記体積含有率は、より望ましくは0.8~8体積%の範囲で調整するのがよい。なお、材料中の放熱金属相の体積含有比率は、例えば材料の組織写真中において放熱金属相と特定される領域の面積比率から算出することができる。

【0023】また、上記焼結材料中のCu、Au及びAgの合計含有量は0.3~8体積%の範囲で調整する(請求項1、6)。該合計含有量が0.3体積%未満になると、放熱金属相の形成量が不足して、それによる発火部の熱伝導率向上の効果が不十分となり、ひいてはI

10

20

30

40

50

r成分の酸化揮発抑制効果があり期待できなくなる。また、合計含有量が8体積%を超えると発火部の耐熱性が不足し、スパークプラグの寿命低下を招くので好ましくない。なお、Cu、Au及びAgの合計含有量は、より望ましくは0.8~8体積%の範囲で調整するのがよい。

【0024】次に、発火部を構成する上記焼結材料は、前述の通り元素周期律表の3A族(いわゆる希土類元素)及び4A族(Ti、Zr、Hf)に属する金属元素の酸化物(複合酸化物を含む)を0.1~15重量%の範囲内で含有する金属-酸化物複合材料とすることができる(請求項7)。これにより、Ir成分の酸化・揮発による消耗がさらに効果的に抑制される。また、Irに希土類酸化物を分散させたのみの焼結材料を用いた従来のスパークプラグは、焼結材料特有の極端なIrの酸化・揮発を必ずしも十分に抑制できず、スパークプラグの耐久性もそれほど高くない。しかしながら、本発明のように、Cu、AgあるいはAu等を主体とする放熱金属相を混在させることによりIr成分の酸化揮発は顕著に抑制され、スパークプラグの耐久性の大幅な向上が期待できる。

【0025】この場合も、放熱金属相による発火部の温度上昇抑制が、耐久性をさらに向上させるための大きな要因になっていると思われる。また、希土類酸化物等が介在すると焼結は一般に進みにくくなるが、前述のように放熱金属相の溶融により液相が発生すれば焼結体の緻密化がよく進み、Irの酸化揮発がさらに抑制されるということも考えられる。なお図3(b)~(d)に示すように、酸化物粒子(53)は、焼結材料中に分散して存在することとなる。

【0026】なお、酸化物の含有量が0.1重量%未満になると、当該酸化物添加によるIrの酸化・揮発防止効果が十分に得られなくなる。一方、酸化物の含有量が15重量%を超えると、チップの耐熱衝撃性が低下し、例えばチップを電極に溶接等により固着する際に、ひび割れ等の不具合を生ずることがある。なお、希土類酸化物の含有量は、より望ましくは0.5~3重量%の範囲で調整するのがよい。なお、上記酸化物としては、 Y_2O_3 が好適に使用されるが、このほかにも LaO_3 、 ThO_2 、 ZrO_2 等を使用することができる。

【0027】次に、Ir系金属相は、例えばIr単体金属相として構成されていてもよいが、Ir合金相として構成されていてもよい。具体的には、次のようなIr合金相とすることができる。

【0028】(1) Irを主体としてRhを1~49.8重量%の範囲で含有する合金相とする。これにより、高温でのIr成分の酸化・揮発による発火部の消耗がさらに効果的に抑制され、ひいてはより耐久性に優れたスパークプラグが実現される。

【0029】上記合金相中のRhの含有量が1重量%未

満になると、Rh添加によるIrの酸化・揮発の抑制効果は不十分なものとなる。一方、Rhの含有量が49.8重量%以上になると合金の融点が著しく低下し、プラグの耐久性が同様に低下する。以上のことから、Rhの含有量は前述の範囲で調整するのがよく、Rhの含有量は前述の範囲で調整するのがよく、望ましくは7~30重量%、より望ましくは15~25重量%、最も望ましくは18~22重量%の範囲で調整するのがよい。

【0030】(2) Irを主成分とし、Mo、Nb、Ru及びReの1種又は2種以上を0.5重量%以上含有する合金相とする。これにより、高温でのIr成分の酸化・揮発による発火部の消耗がさらに効果的に抑制され、ひいてはより耐久性に優れたスパークプラグが実現される。合金相中のMo、Nb、Ru及びReの合計含有量が0.5重量%未満になると、これら成分の添加によるIrの酸化・揮発の抑制効果が十分に期待できなくなる。該合計含有量は、望ましくは1重量%以上、さらに望ましくは5重量%以上とするのがよい。

【0031】なお、MoないしNbを使用する場合は、さらに望ましくは、MoないしNbをIrに対する固溶限以下の範囲で含有する合金相とするのがよい。MoないしNbがIrに対する固溶限を超えて含有された場合、 Ir_3Mo や Ir_3Nb 等の脆弱な金属間化合物が形成され、発火部の耐久性や耐衝撃性に問題を生ずる場合がある。例えば、室温におけるMoのIrに対する固溶限は約12重量%であり、同じくNbのIrに対する固溶限は約6重量%であることから、NbないしMoを単独含有させる場合には、それぞれ上記値よりも小さい含有量に設定することが望ましいといえる。ただし、上記金属間化合物の形成量が一定以下で、発火部の耐久性等に及ぼす影響が小さい場合には、MoないしNbの含有量が上記固溶限を多少超えた値となっても差しつかえない。以上から、例えばMoを単独で含有させる場合、その含有量は13重量%以下、望ましくは12重量%以下とするのがよい。同様にNbについては、その含有量を7重量%以下、望ましくは6重量%以下とするのがよい。

【0032】なお、上記合金相中には、Mo及びNbの双方を含有させることも可能である。この場合、その含有量は、Ir-Mo-Nb3元系におけるIrへのMo及びNbの固溶限以下の範囲で設定することが望ましい。

【0033】(3) Irを主体としてRhを0.1~30重量%の範囲で含有し、さらにRu及びReの少なくともいずれかを合計で0.1~17重量%の範囲で含有する合金相とする。これにより、高温でのIr成分の酸化・揮発による発火部の消耗がさらに効果的に抑制され、ひいてはより耐久性に優れたスパークプラグが実現される。Rhの含有量が0.1重量%未満になるとIrの酸化・揮発の抑制効果が不十分となり、発火部が消耗

しやすくなるためプラグの耐消耗性が確保できなくなる。一方、Rhの含有量が30重量%を超えると、ReないしRuを含有する合金相の融点が低下して耐火花消耗性が損なわれ、プラグの耐久性が同様に確保できなくなる。それ故、Rhの含有量は上記範囲で調整される。

【0034】一方、RuないしReの合計含有量が0.1重量%未満になると、これら元素の添加によるIrの酸化・揮発による消耗を抑制する効果が不十分となる。また、RuないしReの合計含有量が17重量%を超えると、発火部が却って火花消耗しやすくなり、プラグの十分な耐久性が確保できなくなる。それ故、Ru及びReの合計含有量は上記範囲で調整され、望ましくは0.1~13重量%、さらに望ましくは0.5~10重量%の範囲で調整するのがよい。なお、Ru及びReはいずれか一方のみを単独で添加しても、両者を複合して添加してもいずれでもよい。

【0035】RuないしReが合金相中に含有されることにより発火部の耐消耗性が改善される原因の一つとして、例えばこれら成分の添加により、合金相表面に高温で安定かつ緻密な酸化物皮膜が形成され、単体の酸化物では揮発性が非常に高かったIrが、該酸化物皮膜中に固定されることが推測される。そして、この酸化物皮膜が一種の不動態皮膜として作用し、Ir成分の酸化進行を抑制するものと考えられる。また、Rhを添加しない状態では、RuないしReを添加しても合金相の高温での耐酸化揮発性はそれほど改善されないことから、上記酸化物皮膜はIr-(Ru, Re)-Rh系等の複合酸化物であり、これが緻密性ないし合金相表面に対する密着性においてIr-(Ru, Re)系の酸化物皮膜より優れたものとなっていることも考えられる。

【0036】なお、RuないしReの合計含有量が増え過ぎると、Ir酸化物の揮発よりはむしろ下記のような機構により火花消耗が進行するようになるものと推測される。すなわち、形成される酸化物皮膜の緻密性あるいは合金相表面に対する密着力が低下し、該合計含有量が17重量%を超えると特にその影響が顕著となる。そして、スパークプラグの火花放電の衝撃が繰返し加わると、形成されている酸化物皮膜が剥がれ落ちやすくなり、それによって新たな金属面が露出して火花消耗が進行しやすくなるものと考えられる。

【0037】また、Ru及び/又はReの添加により、さらに次のような重要な効果を達成することができる。すなわち、Ru及び/又はReを合金相中に含有させることにより、Ir-Rh二元合金を使用する場合と比較して、Rh量を大幅に削減しても耐消耗性を十分に確保でき、ひいては高性能のスパークプラグをより安価に構成できるようになる。この場合、Rhの含有量は0.1~3重量%、より望ましくは0.1~1重量%となっているのがよい。

【0038】

【発明の実施の形態】以下、本発明のいくつかの実施の形態を図面を用いて説明する。図1に示す本発明の一例たるスパークプラグ100は、筒状の主体金具1、先端部21が突出するようにその主体金具1の内側に嵌め込まれた絶縁体2、先端に形成された発火部31を突出させた状態で絶縁体2の内側に設けられた中心電極3、及び主体金具1に一端が溶接等により結合されるとともに他端側が側方に曲げ返されて、その側面が中心電極3の先端部と対向するように配置された接地電極4等を備えている。また、接地電極4には上記発火部31に対向する発火部32が形成されており、それら発火部31と、対向する発火部32との間の隙間が火花放電ギャップgとされている。

【0039】絶縁体2は、例えばアルミナあるいは窒化アルミニウム等のセラミック焼結体により構成され、その内部には自身の軸方向に沿って中心電極3を嵌め込むための孔部6を有している。また、主体金具1は、低炭素鋼等の金属により円筒状に形成されており、スパークプラグ100のハウジングを構成するとともに、その外周面には、プラグ100を図示しないエンジンブロックに取り付けるためのねじ部7が形成されている。

【0040】次に、中心電極3及び接地電極4の本体部3a及び4aはNi合金等で構成されている。一方、上記発火部31及び対向する発火部32は、Irを主成分とし、Cu、Au及びAgの少なくともいずれかを合計で0.3~8体積%、望ましくは0.8~8体積%含有するとともに、希土類酸化物として例えばY₂O₃を0.1~15重量%の範囲内で含有する金属-酸化物焼結複合材料により構成されている。該焼結複合材料は、例えば図3(b)に概念的に示すように、Irを主成分とするIr系金属相51に対し、Cu、Au及びAgの少なくともいずれかを主体とする放熱金属相52が混在するとともに、酸化物粒子53がこれに分散して存在した組織を有するものである。該組織では、放熱金属相52は、Ir系金属相粒51の粒子間に介在し、当該粒子間に形成された隙間を少なくとも部分的に埋めるように形成されている。なお、図3(c)ないし(d)に示すように、複数のIr系金属相粒51同士が放熱金属相52を介さずに直接一体化した領域54が形成される場合があり、例えば、図3(d)に示すように、Ir系金属相の領域54中に層状の放熱金属層52が入り組んだ形の組織を示す場合がある。

【0041】次に、図2に示すように、中心電極3の本体部3aは先端側が縮径されるとともにその先端面が平坦に構成され、ここに上記発火部を構成する合金組成からなる円板状のチップを重ね合わせ、さらにその接合面外縁部に沿ってレーザー溶接、電子ビーム溶接、抵抗溶接等により溶接部Wを形成してこれを固着することにより発火部31が形成される。また、対向する発火部32は、発火部31に対応する位置において接地電極4にチ

ップを位置合わせし、その接合面外縁部に沿って同様に溶接部Wを形成してこれを固着することにより形成される。なお、これらチップは、例えば表記組成となるように各合金成分を配合・溶解することにより得られる溶解材、又は合金粉末あるいは所定比率で配合された金属単体成分粉末を成形・焼結することにより得られる焼結材により構成することができる。

【0042】発火部31及び対向する発火部32のいずれか一方を省略する構成としてもよい。この場合には、発火部31又は対向する発火部32及び接地電極4又は中心電極3との間で火花放電ギャップgが形成される。

【0043】以下、スパークプラグ100の作用について説明する。すなわち、スパークプラグ100は、そのねじ部7においてエンジンブロックに取り付けられ、燃焼室に供給される混合気への着火源として使用される。ここで、その火花放電ギャップgを形成する発火部31及び対向する発火部32を構成する前述の材料は、Ir系金属相51に対しこれよりも熱伝導率の高い放熱金属相52が混在しているので、材料全体の熱伝導率が高められている。従って、このような材料で発火部を構成したスパークプラグ100は、高速・高負荷運転時においても発火部31、32の放熱がよく進むので温度が上昇しにくくなり、ひいてはIr成分の酸化揮発が抑制され*

*てその耐久性が向上することとなる。これにより、長期に渡って火花放電ギャップgが拡大せず、プラグ100の寿命を伸ばすことができる。

【0044】

【実施例】

(実施例1) Ir金属粉末(粒径 $2\mu\text{m}$)に対し、 Y_2O_3 粉末(粒径 $1\mu\text{m}$)と、Au粉末(粒径 $1\mu\text{m}$)、Ag粉末(粒径 $1\mu\text{m}$)及びCu粉末(粒径 $1\mu\text{m}$)の1種又は2種とを所定の比率で混合し、これを成形して温度 1100°C で5時間焼結することにより、表1に示す各組成を有する金属-酸化物複合材料のチップを作成した(No. 1はAu、Ag、Cuを配合しない比較例)。なお、得られたチップの寸法は、直径 0.7mm 、厚さ 0.5mm である。また、各チップの組成はIPC法により同定した。さらに、各チップについてEPMAにより相分布を調べたところ、No. 1の試料を除いていずれも、Irを99重量%以上含有するIr系金属相に対し、Cu、Au及びAgの1種又は2種を合計で90体積%以上含有する層状の放熱金属相が入り組んだ形で混在するとともに、 Y_2O_3 粒子が全体に分散した組織を呈していた。

【0045】

【表1】

	材 質	温度($^\circ\text{C}$)	ギャップ拡大量(mm)
* 1	Ir-1.7 Y_2O_3	1040	0.23
* 2	Ir-1.7 Y_2O_3 -0.2Au	1020	0.24
3	Ir-1.7 Y_2O_3 -0.4Au	950	0.15
4	Ir-1.7 Y_2O_3 -0.8Au	950	0.13
5	Ir-1.7 Y_2O_3 -2Au	920	0.10
6	Ir-1.7 Y_2O_3 -8Au	900	0.14
* 7	Ir-1.7 Y_2O_3 -10Au	890	0.31
8	Ir-1.7 Y_2O_3 -2Au-2Ag	910	0.15
* 9	Ir-1.7 Y_2O_3 -0.2Ag	1025	0.25
10	Ir-1.7 Y_2O_3 -0.4Ag	955	0.17
11	Ir-1.7 Y_2O_3 -0.8Ag	950	0.15
12	Ir-1.7 Y_2O_3 -2Ag	920	0.13
13	Ir-1.7 Y_2O_3 -8Ag	900	0.14
* 14	Ir-1.7 Y_2O_3 -10Ag	885	0.28
15	Ir-1.7 Y_2O_3 -2Ag-2Cu	900	0.12
* 16	Ir-1.7 Y_2O_3 -0.2Cu	1020	0.23
17	Ir-1.7 Y_2O_3 -0.4Cu	960	0.17
18	Ir-1.7 Y_2O_3 -0.8Cu	950	0.13
19	Ir-1.7 Y_2O_3 -2Cu	910	0.14
20	Ir-1.7 Y_2O_3 -8Cu	900	0.15
* 21	Ir-1.7 Y_2O_3 -10Cu	900	0.33
22	Ir-1.7 Y_2O_3 -2Cu-2Au	915	0.16

* は比較例

* なお、組成はCu、Ag、Auを体積%、 Y_2O_3 を重量%で表示しており、残部がIrである。

13

【0046】そして、それらチップを用いて、図1に示すスパークプラグ100の発火部31及び対向発火部32を形成するとともに（火花放電ギャップgの幅1.1mm）、各プラグの性能試験を以下の条件にて行った。すなわち、DOHCガソリンエンジン（排気量2500cc）に各プラグを取り付け、スロットル全開状態、エンジン回転数5500rpmにて300時間連続運転した後、火花放電ギャップの拡大量を測定した。また、スパークプラグの中心電極側の発火部直下に熱電対を挿入し、中心電極の温度を測定した。以上の結果を表1に示す。

【0047】すなわち、Au、AgないしCuの合計含有量が0.3体積%未満の比較例のスパークプラグ（No. 1、2、9、16）については、中心電極温度がいずれも1000℃以上となり、ギャップの拡大も著しいのに対し、含有量が0.3体積%～8体積%の実施例のスパークプラグについては、中心電極温度が1000℃を下回り、ギャップの拡大も小さく耐久性に優れていることがわかる。

【0048】また、各プラグについては、同様のエンジンに取り付けてスロットル全開状態、エンジン回転数5500rpmにて1分運転した後、1分アイドリングするサイクルを100時間まで繰り返す冷熱サイクル試験も行った。その結果、Au、AgないしCuの含有量が8体積%を超える比較例のスパークプラグ（No. 7、14、21）については、放熱金属層の異常消耗が生じ、発火部を形成するチップの脱落が生じたのに対し、実施例の各プラグについては問題は何ら生じなかった。

【0049】（実施例2）所定量のIrとRhを配合・溶解することにより、Rhを0～60重量%、の各種比率で含有し残部が実質的にIrで構成された合金（ただし、Rh=0及び60重量%は比較例）を用意し、これをボールミル粉碎により粉末化した。次に、これを母材金属粉末として、Cu粉末（平均粒径1μm）を混合した後、所定形状に成形して焼結することにより各種組成を有する金属-無機化合物複合材料のチップを作成した。なお、Cu粉末の混合量は、得られる焼結体中のCuの含有量が1体積%となるように調整した。

【0050】そして、このチップを用いて図1に示すスパークプラグ100の発火部31及び対向する発火部32を形成し（火花放電ギャップgの幅：1.1mm）、プラグの性能試験を以下の条件にて行った。

条件A（連続高速運転を想定）：6気筒ガソリンエンジン（排気量3000cc）にそれらプラグを取り付け、スロットル全開状態、エンジン回転数6000rpmにて300時間連続運転し（中心電極温度約900℃）、運転終了後のプラグの火花放電ギャップgの拡大量を測定した。図7は、その結果を、合金中のRhの含有量と火花放電ギャップ増加量との関係で示したものである。

条件B（市街地運転を想定）：4気筒ガソリンエンジン

14

（排気量2000cc）にそれらプラグを取り付け、アイドリング1分→エンジン回転数3500rpm、全開状態で30分→エンジン回転数2000rpm、半開状態で20分を1サイクルとして、1000時間運転し（中心電極温度約780℃）、運転終了後のプラグの火花放電ギャップgの拡大量を測定した。図8は、その結果を、合金中のRhの含有量と火花放電ギャップ増加量との関係で示したものである。

【0051】条件Bにおいては、チップの合金組成範囲が本発明の範囲に属するプラグについては、火花放電ギャップgの増加が小さいのに対し、比較例（Rh60重量%以上）のプラグは火花放電ギャップが著しく拡大していることがわかる。また、それよりも高負荷の条件Aにおいては、実施例と比較例（Rh60重量%以上、及びPt-Ir合金）との間における火花放電ギャップ増加量の差がさらに顕著となっている。また、Rhの含有量範囲が3～50重量%から7～30重量%へ、さらには15～25重量%へと変化するに伴い、ギャップ増加量が段階的に減少しており、特にRh含有量が15～25重量%であるチップを使用したプラグにおいては、厳しい運転条件にも拘わらず、非常に良好な耐久性を示していることがわかる。

【0052】（実施例3）所定量のIrとRhを配合・溶解することにより、Rhを0～60重量%、の各種比率で含有し残部が実質的にIrで構成された合金（ただし、Rh=0及び60重量%は比較例）を用意し、これをボールミル粉碎により粉末化した。次に、これを母材金属粉末として、Cu粉末（平均粒径1μm）を混合した後、所定形状に成形して焼結することにより各種組成を有する金属-無機化合物複合材料のチップを作成した。なお、Cu粉末の混合量は、得られる焼結体中のCuの含有量が1体積%となるように調整した。そして、このチップを用いて実施例2と同様のプラグを作製し、実施例2の条件Aよりもさらに厳しい下記条件Cにて性能試験を行った。

条件C：4気筒ガソリンエンジン（排気量1600cc）にそれらプラグを取り付け、スロットル全開状態、エンジン回転数6250rpmにて300時間連続運転し（中心電極温度約950℃）、運転終了後のプラグの火花放電ギャップgの拡大量を測定した。図9は、その結果を、合金中のRhの含有量と火花放電ギャップ増加量との関係で示したものである。

【0053】該結果によれば、Rhの含有量範囲が18～22重量%であるチップを使用したプラグにおいては、Rh含有量が該範囲外にあるチップを使用したものに比べて、条件Bよりも厳しい条件Cにおいてもギャップ増加量が小さく、より良好な耐久性を示していることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のスパークプラグを示す正面部分断面

図。

【図2】その要部を示す拡大断面図。

【図3】発火部を構成する焼結材料の組織の例を概念的に示す図。

【図4】発火部を構成する焼結材料の組織の別の例を概念的に示す図。

【図5】複合金属粉末を用いて焼結材料を製造する方法を概念的に示す図。

【図6】Ir-Cu系2元状態図。

【図7】発火部を構成する合金中のRh含有量と、火花放電ギャップの拡大率との関係を示すグラフ（実施例2：条件A）。

【図8】発火部を構成する合金中のRh含有量と、火花放電ギャップの拡大率との関係を示すグラフ（実施例

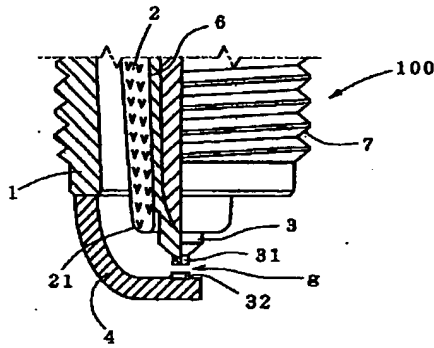
2：条件B）。

【図9】発火部を構成する合金中のRh含有量と、火花放電ギャップの拡大率との関係を示すグラフ（実施例3：条件C）。

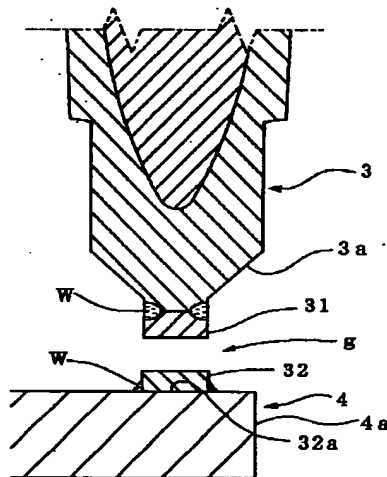
【符号の説明】

- 1 主体金具
- 2 絶縁体
- 3 中心電極
- 4 接地電極
- 31 発火部（チップ）
- 32 対向する発火部（チップ）
- g 火花放電ギャップ
- 51 Ir系金属相
- 52 放熱金属相

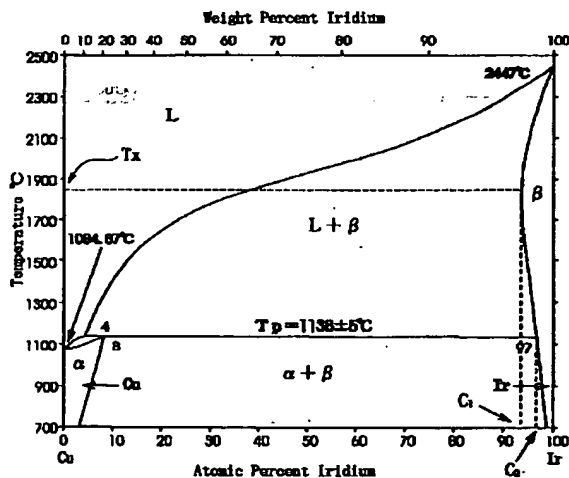
【図1】



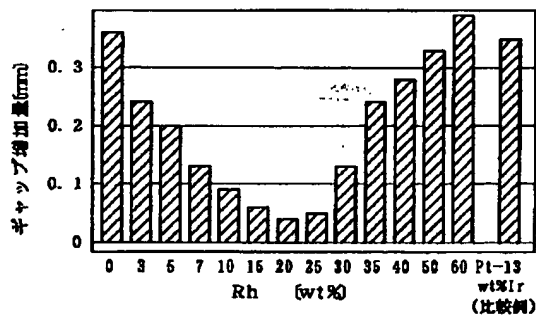
【図2】



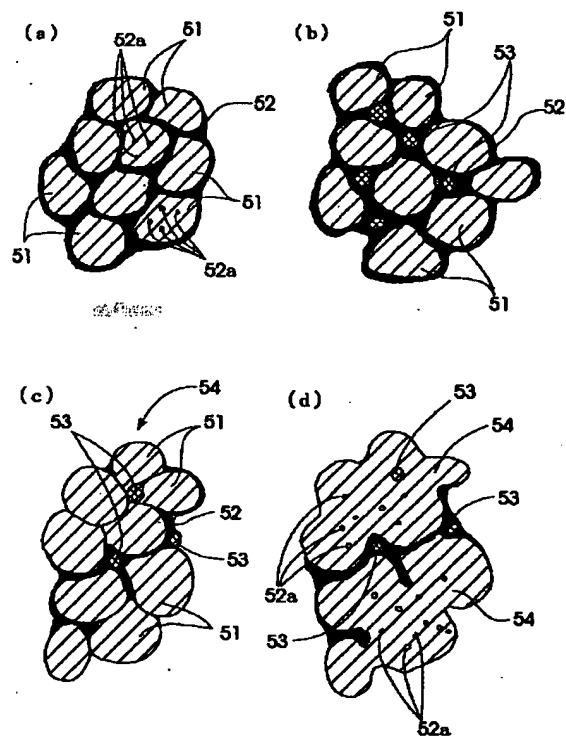
【図6】



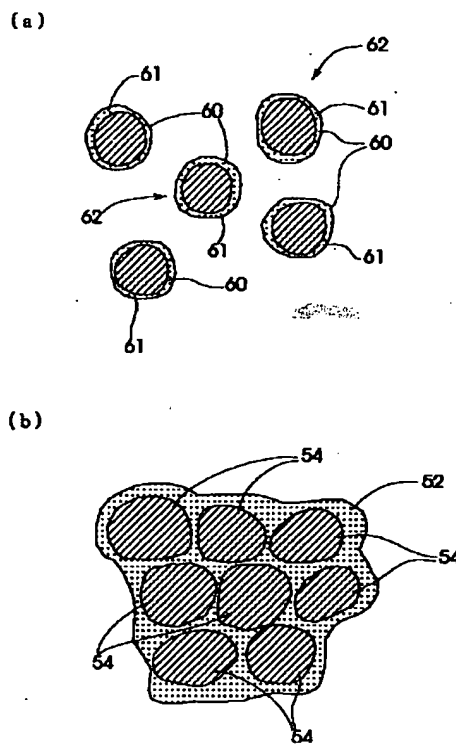
【図7】



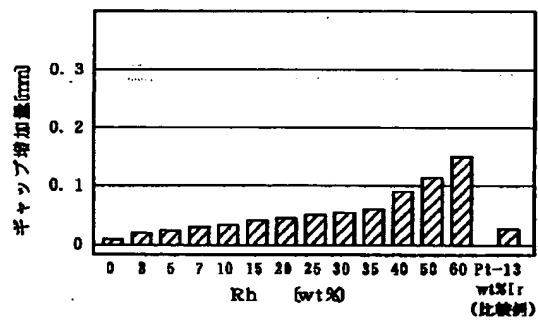
【図3】



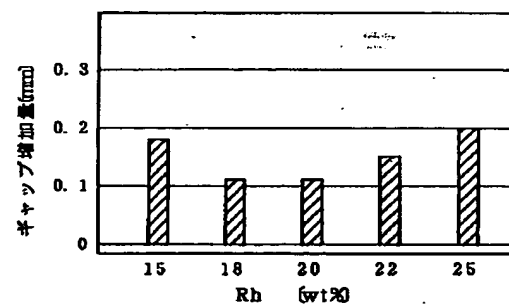
【図4】



【図8】

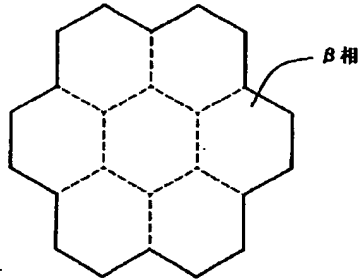


【図9】



【図5】

(a)



(b)

